

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-248259

(43)Date of publication of application : 12.09.2000

(51)Int.Cl.

C09K 3/00
C08K 5/521
F21V 9/04
G02B 5/22
G09F 9/00

(21)Application number : 11-049017

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 25.02.1999

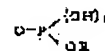
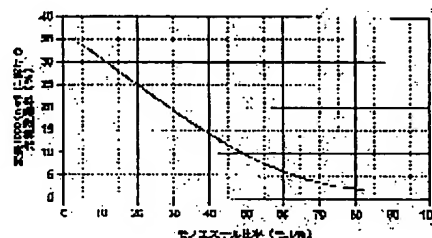
(72)Inventor : SHOJI MASUHIRO
HAYASHI NAOKI
SUNAKAWA KAZUHIKO

(54) NEAR-INFRARED LIGHT ABSORPTION COMPOSITION AND DISPLAY FRONT PLATE USING THE SAME

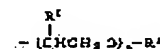
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a near-infrared light absorption composition that increases the near-infrared light absorption and is useful for a front plate for a display, or the like, by using a phosphoric monoester component and a phosphoric diester component at a specific ratio.

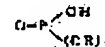
SOLUTION: This infrared light absorption composition comprises (A) a component consisting of a copper ion, a phosphoric monoester of formula I [R is a phosphoric monoester of formula II (R1 is a 1-20C alkyl; R2 is H, a 1-4C alkyl; (m) is 1-6), or the like] and a phosphoric diester of formula III, (B) a component consisting of a copper monoester-phosphate of formula IV (M is a copper ion) and a copper diester-phosphate at a molar ratio of the monoester to the diester of 63/37-99/1. In a preferred embodiment, the components A and B are included in an acrylic resin or a polyvinyl butyral resin, where the content of the copper ion is 0.1-20 wt.%, based on the whole amount of the composition and the transmission of near-infrared light is ≤20 wt.%.



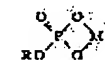
I



II



III



IV



V

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-248259
(P2000-248259A)

(43) 公開日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 K 3/00	1 0 5	C 0 9 K 3/00	2 H 0 4 8
C 0 8 K 5/521		C 0 8 K 5/521	4 J 0 0 2
F 2 1 V 9/04		F 2 1 V 9/04	5 G 4 3 5
G 0 2 B 5/22		G 0 2 B 5/22	
G 0 9 F 9/00	3 2 6	G 0 9 F 9/00	3 2 6 B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願平11-49017

(22) 出願日 平成11年2月25日 (1999.2.25)

(71) 出願人 000001100

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(72) 発明者 庄司 益宏

福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業株式会社錦工場内

(72) 発明者 林 直樹

福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業株式会社錦工場内

(74) 代理人 100088155

弁理士 長谷川 芳樹 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 近赤外光吸収性組成物及び該組成物を用いたディスプレイ前面板

(57) 【要約】

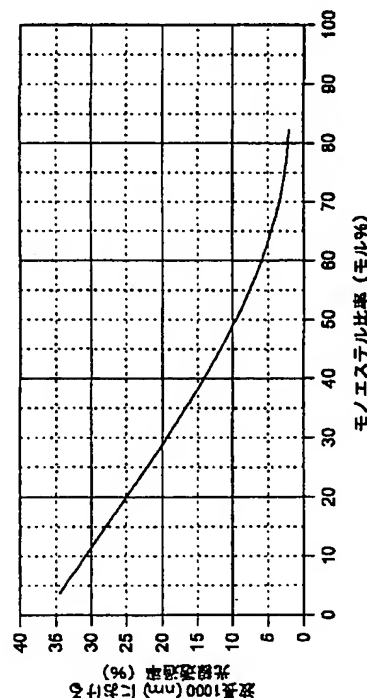
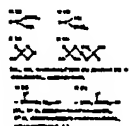
【課題】 近赤外光吸収性能を向上することが可能な近赤外光吸収性組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の近赤外光吸収性組成物は、下記 (A) 成分及び下記 (B) 成分のうち少なくとも一つの成分を含有して成り、リン酸モノエステル化合物成分と、リン酸ジエステル化合物成分との割合がモル比で 6 3 : 3 7 ~ 9 9 : 1 であることを特徴とする。

(A) 成分：銅イオンと、下記式 (1) で表されるリン酸モノエステル化合物及び下記式 (2) で表されるリン酸ジエステル化合物とから成る成分

(B) 成分：下記式 (3) で表されるリン酸モノエステル銅化合物及び下記式 (4) で表されるリン酸ジエステル銅化合物より成る成分

【化1】



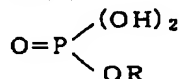
FP04-012,
-00w0-k1
04.11.16
SEARCH REPO

【特許請求の範囲】

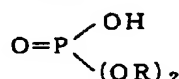
【請求項1】 下記(A)成分及び下記(B)成分のうち少なくとも一つの成分を含有して成り、リン酸モノエステル化合物成分とリン酸ジエステル化合物成分との割合がモル比で63:37~99:1であることを特徴とする近赤外光吸収性組成物。

(A)成分:銅イオンと、下記式(1)で表されるリン

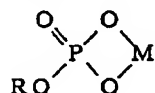
式(1)



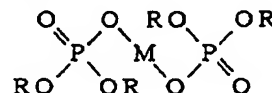
式(2)



式(3)



式(4)

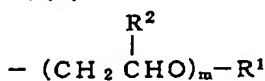


[但し、Rは、それぞれ独立して下記式(5)又は下記式(6)で表される基を示し、Mは銅イオンを示す。

式(5)



式(6)



(但し、R¹は、炭素数が1~20のアルキル基を示し、
R²は、水素原子又は炭素数が1~4のアルキル基を示し、
mは1~6の整数である。)]

【請求項2】 前記式(1)で表されるリン酸モノエステル化合物、前記式(2)で表されるリン酸ジエステル化合物、前記式(3)で表されるリン酸モノエステル銅化合物及び前記式(4)で表されるリン酸ジエステル銅化合物は、前記式(5)又は前記式(6)におけるmが1である基Rを有することを特徴とする請求項1記載の近赤外光吸収性組成物。

【請求項3】 前記(A)成分及び前記(B)成分のうち少なくとも一つの成分がアクリル系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体又は該共重合体の部分鹸化物である樹脂中に含有されて成ることを特徴とする請求項1又は2記載の近赤外光吸収性組成物。

【請求項4】 前記銅イオンの含有割合が、前記組成物全体の0.1~20重量%であることを特徴とする請求項3記載の近赤外光吸収性組成物。

【請求項5】 波長1000nmにおける近赤外光の透過率が20%以下であることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の近赤外光吸収性組成物。

【請求項6】 請求項1~5のいずれか一項に記載の近赤外光吸収性組成物を含有して成る近赤外光吸収層を備えることを特徴とするディスプレイ前面板。

【請求項7】 前記ディスプレイは、プラズマ・ディスプレイ・パネルであることを特徴とする請求項6記載の

酸モノエステル化合物及び下記式(2)で表されるリン酸ジエステル化合物とから成る成分

(B)成分:下記式(3)で表されるリン酸モノエステル銅化合物及び下記式(4)で表されるリン酸ジエステル銅化合物より成る成分

【化1】

ディスプレイ前面板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は近赤外領域の光に対して吸収特性を有する近赤外光吸収性組成物及び該組成物を用いたディスプレイ前面板に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の近赤外光吸収特性を有する材料としては、特開平6-118228号公報に開示されているリン酸エステル化合物と、銅イオンを主成分とするイオン性金属成分とを含有して成るものが挙げられる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この従来の材料成分を含有する組成物は、近赤外光の吸収率が必ずしも十分とは言えなかった。そこで、本発明は、このような課題に鑑みて、近赤外光吸収性能を向上することが可能な近赤外光吸収性組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、このような近赤外光吸収性組成物を用いることにより、近赤外光吸収性能を向上することが可能なディスプレイ前面板を提供することを目的とする。

【0004】

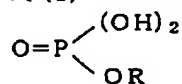
【課題を解決するための手段】上記目的を達成する為に、本発明らは、リン酸エステル化合物及びその銅化合物

物の分光光学特性について多角的に鋭意研究を重ねたところ、リン酸モノエステル化合物成分とリン酸ジエステル化合物成分との成分比によって分光光学特性が変化することを見出し、本発明に到達した。

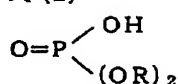
【0005】すなわち、本発明の近赤外光吸収性組成物は、下記(A)成分及び下記(B)成分のうち少なくとも一つの成分を含有して成り、リン酸モノエステル化合物成分とリン酸ジエステル化合物成分との割合がモル比で63:37~99:1、好ましくは63:37~8

5:15、更に好ましくは63:37~80:20であ

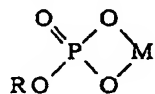
式(1)



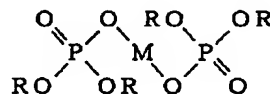
式(2)



式(3)



式(4)

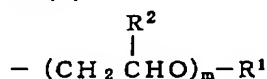


【但し、Rは、それぞれ独立して下記式(5)又は下記式(6)で表される基を示し、Mは銅イオンを示す。

式(5)



式(6)



(但し、R¹ は、炭素数が1~20のアルキル基を示し、

R² は、水素原子又は炭素数が1~4のアルキル基を示し、

mは1~6の整数である。)

【0007】このような本発明の近赤外光吸収性組成物によれば、リン酸エステル化合物のリン酸基が配位結合及び/又はイオン結合により銅イオンに結合し、この銅イオンはリン酸エステルに囲まれた状態で、組成物中に溶解又は分散されており、この銅イオンのd軌道間の電子遷移によって近赤外光が選択吸収される。そして、リン酸モノエステル化合物成分と、リン酸ジエステル化合物成分との割合がモル比で63:37~99:1であると、最も吸収率が高くなる(最も透過率が小さくなる)近赤外光の波長は略840nmとなると共に、波長1000nmにおける透過率は20%を下回り、近赤外光吸収性能が高められる。

【0008】また、上記(A)成分のリン酸エステル化合物及び上記(B)成分のリン酸エステル銅化合物は、分子構造中に不飽和二重結合を有さず、紫外線や熱によって硬化し難いので、樹脂と共に重合させて安定化させなくても、例えば、上記(A)成分又は上記(B)成分を溶媒に溶解又は分散させたもの、すなわち液状物を平面に塗布して乾燥させることにより近赤外光吸収性の薄膜を形成可能である。さらに、上記(A)成分のリン酸エステル化合物及び上記(B)成分のリン酸エステル銅

ることを特徴とする。

(A)成分：銅イオンと、下記式(1)で表されるリン酸モノエステル化合物及び下記式(2)で表されるリン酸ジエステル化合物とから成る成分

(B)成分：下記式(3)で表されるリン酸モノエステル銅化合物及び下記式(4)で表されるリン酸ジエステル銅化合物より成る成分

【0006】

【化2】

化合物は、分子構造中に不飽和二重結合を有さず、樹脂と混合して型中で重合させる際の離型性が良好である。また、成形品は熱可塑性を有するので、熱による再成形が容易となる。さらに、熱成形が行われても分光特性の劣化が殆どない。

【0009】また、本発明者らは、上記(A)成分及び上記(B)成分中のリン酸エステル化合物及びリン酸エステル銅化合物の中でも、耐熱性能に優れた近赤外光吸収性組成物を見出した。すなわち、前記式(1)で表されるリン酸モノエステル化合物、前記式(2)で表されるリン酸ジエステル化合物、前記式(3)で表されるリン酸モノエステル銅化合物及び前記式(4)で表されるリン酸ジエステル銅化合物は、前記式(5)又は前記式(6)におけるmが1である基Rを有すると好適である。このようにすれば、mが1である基Rを有するリン酸エステル化合物の銅塩及びリン酸エステル銅化合物は、mが2以上の整数である基Rを有するリン酸エステル化合物の銅塩及びリン酸エステル銅化合物に比して高い熱分解温度を有するため、mが1である基Rを有するリン酸エステル化合物の銅塩又はリン酸エステル銅化合物を含む組成物を熱成形する際の成形温度を高めること

ができ、成形加工性を向上することが可能となる。

【0010】さらに、本発明の近赤外光吸収性組成物は、上記(A)成分及び上記(B)成分のうち少なくとも一つの成分がアクリル系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体又は該共重合体の部分鹸化物である樹脂中に含有されて成ると一層好適である。このようにすれば、アクリル系樹脂は、可視光透過性や成型加工性に優れているため、透光性や成型加工性に優れた近赤外光吸収性の成形品が得られる。また、ポリビニルブチラール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体又は該共重合体の部分鹸化物は、ガラス材又はプラスチック材から成る基材に対する接着性が優れており、且つそれ自体が柔軟性を有し、さらに温度依存性が小さいため、接着剤を用いなくとも基材への接着が確実であり、よって成形加工性に優れた近赤外光吸収性を有する成形品を簡易に得ることができると共に、温度変化に対する耐性を向上できる成形品が得られる。

【0011】さらにまた、上記銅イオンの含有割合が、組成物全体の0.1～20重量%、好ましくは0.3～15重量%、より好ましくは0.5～5重量%であると一層好適である。この割合が0.1重量%未満であると、近赤外光を高い効率で吸収する性能が得られない傾向にあり、他方、この割合が20重量%を超えときには、銅イオンを樹脂中に分散させることが困難となる傾向にある。したがって、銅イオンの含有割合が組成物全体の0.1～20重量%とすることにより、近赤外光吸収性及び可視光透過性に優れた近赤外光吸収性の組成物を確実に得ることができる。

【0012】また、波長1000nmにおける近赤外光の透過率が20%以下、好ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下であると更に好適である。このようにすれば、熱線とも呼ばれる近赤外領域の光が十分に減衰されるので、熱線の遮蔽効果を向上することができる。

【0013】さらに、本発明のディスプレイ前面板は、上述の本発明の近赤外光吸収性組成物を含有して成る近赤外光吸収層を備えることを特徴とする。このようなディスプレイ前面板によれば、上述の如く、近赤外光吸収性能を向上することが可能な近赤外光吸収性組成物を用いるので、近赤外光吸収性能を向上することが可能なディスプレイ前面板を提供することが可能となる。

【0014】また、上記ディスプレイは、プラズマ・ディスプレイ・パネルであると好適である。プラズマ・ディスプレイ・パネルは電子ディスプレイの中でもとりわ

け近赤外光の発生強度が高く、プラズマ・ディスプレイ・パネルの周辺に置かれた赤外線リモコン等の機器が誤動作する可能性が高いが、本発明のディスプレイ前面板をプラズマ・ディスプレイ・パネルへ適用することにより、このような誤動作が有効に防止される。また、プラズマ・ディスプレイ・パネルは大面積の画面を持つ大型ディスプレイとして有望な装置であって、このような大型画面に合わせてディスプレイ前面板も大型化が要求される。本発明のディスプレイ前面板は、近赤外光吸収層を樹脂組成物として形成するときの成形加工性に優れ、また上記(A)成分及び/又は上記(B)成分を含有する液状の組成物を透明基板等に塗布することによっても近赤外光吸収層を形成できるので、従来よりも大型のディスプレイ形状に対応したディスプレイ前面板が簡易に得られる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態に関し、詳細に説明する。

【0016】(A)成分 (A)成分は、銅イオン及び上記式(1)で表されるリン酸エステル化合物(以下、「特定のリン酸エステル化合物」と云う。)より成るものである。銅イオンを供給するための銅塩の具体例としては、酢酸銅、蟻酸銅、ステアリン酸銅、安息香酸銅、エチルアセト酢酸銅、ピロリン酸銅、ナフテン酸銅、クエン酸銅等の有機酸の銅塩無水物や水和物、或いは水酸化銅、塩化銅、硫酸銅、硝酸銅、塩基性炭酸銅等の無機酸の銅塩の無水物や水和物が挙げられるが、有機酸塩を用いることが好ましく、特に好ましくは酢酸銅、安息香酸銅である。なお、上記(A)成分には、銅イオン以外の金属イオン(以下、「他の金属イオン」という。)が含有されていてもよい。かかる他の金属イオンの具体例としては、ナトリウム、カリウム、カルシウム、鉄、マンガン、マグネシウム、ニッケル等の金属によるイオンが挙げられる。

【0017】また、上記の特定のリン酸エステル化合物は、例えば以下の第1の方法、第2の方法及び第3の方法のいずれかによって製造される。

【0018】【第1の方法】：この第1の方法は、無溶媒又は適宜の有機溶剤中で、下記式(7)又は下記式(8)で表されるアルコール(以下、「特定のアルコール」という。)と、五酸化リンとを反応させる方法である。

【0019】

【化3】

式(7)



(但し、 R^1 は、炭素数が1～20のアルキル基を示し、

R^2 は、水素原子又は炭素数が1～4のアルキル基を示し、

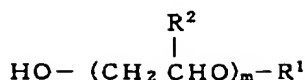
m は1～6の整数である。]

【0020】ここで、特定のアルコールと五酸化リンとの反応に用いられる有機溶剤としては、五酸化リンと反応しない有機溶剤であって、例えばヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油スピリット等の炭化水素系溶剤、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶剤、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、ジブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられ、これらの中では、トルエン、キシレンが好ましい。また、特定のアルコールと五酸化リンとの反応条件は、反応温度が0～100℃、好ましくは40～80℃であり、反応時間が1～24時間、好ましくは4～9時間である。

【0021】この第1の方法においては、例えば特定のアルコール及び五酸化リンをモル比で3：1となる割合で用いることにより、前記式(1)で表される水酸基の数が2であるリン酸モノエステル化合物（以下、単に「モノエステル」と云う。）と、前記式(2)で表される水酸基の数が1であるリン酸ジエステル化合物（以下、単に「ジエステル」と云う。）との割合が略1：1の混合物が得られる。また、特定のアルコールと五酸化リンとの割合及び反応条件を適宜選択することにより、モノエステルとジエステルとの割合は、モル比で63：37～99：1、好ましくは63：37～85：15、更に好ましくは63：37～80：20となる範囲内で調整される。

【0022】〔第2の方法〕：この第2の方法は、無溶媒又は適宜の有機溶剤中で、特定のアルコールとオキシハロゲン化リンとを反応させ、得られる生成物に水を添加して加水分解する方法である。オキシハロゲン化リンとしては、オキシ塩化リン、オキシ臭化リンを用いることが好ましく、特に好ましくはオキシ塩化リンである。また、特定のアルコールとオキシハロゲン化リンとの反応に用いられる有機溶剤としては、オキシハロゲン化リンと反応しない有機溶剤であって、例えばヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油スピリット等の炭化水素系溶剤、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶剤、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶剤が挙げられ、これらの中では、トルエン、

式(8)



キシレンが好ましい。そして、特定のアルコールとオキシハロゲン化リンとの反応条件は、反応温度が0～110℃、好ましくは40～80℃であり、反応時間が1～20時間、好ましくは2～8時間である。また、この第2の方法においては、例えば特定のアルコール及びオキシハロゲン化リンをモル比で1：1となる割合で用いることにより、モノエステルを得ることができる。

【0023】さらに、上記式(8)で表される特定のアルコールを用いる場合には、この特定のアルコールとオキシハロゲン化リンとの割合及び反応条件を選択すると共に、反応触媒としては、四塩化チタン(TiCl_4)、塩化マグネシウム(MgCl_2)、塩化アルミニウム(AlCl_3)等のルイス酸触媒、副生する塩酸のキャッチ剤としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアミン類や、ピリジン等が好ましく用いられる。これらの反応触媒や塩酸キャッチ剤を用いることにより、モノエステルとジエステルとの混合物が得られる。そして、この特定のアルコールとオキシハロゲン化リンとの割合及び反応触媒を含む反応に係る条件を適宜選択することにより、モノエステルとジエステルとの割合は、モル比で63：37～99：1、好ましくは63：37～85：15、更に好ましくは63：37～80：20となる範囲内で調整される。

【0024】また、上記式(7)で表される特定のアルコールを用いる場合には、この特定のアルコールとオキシハロゲン化リンとの割合及び反応条件を選択すると共に、ルイス酸触媒及び塩酸キャッチ剤を併用することにより、モノエステルとジエステルとの混合物が得られ、このとき、その割合がモル比で63：37～99：1、好ましくは63：37～85：15、更に好ましくは63：37～80：20となる範囲内で調整される。モノエステルの成分比が63モル%以上となると、波長840nm付近の近赤外光の吸収率が他の波長に比して大きくなり、しかも波長1000nmにおける透過率は20%を下回る。また、モノエステルの成分比が85モル%以下の場合には、樹脂等の媒体への溶解性又は分散性をより向上することが可能となる。

【0025】但し、特定のアルコールとしてアルキレンオキシド基の繰返し単位数 m が小さいものを用いる場合には、得られるリン酸エステル化合物が水溶性のものとなるため、アミン類等の塩酸キャッチ剤を用いると、生成されるアミン塩酸塩を水による洗浄によって除去することが困難となる傾向にある。以上において、反

応触媒の使用量としては、オキシハロゲン化リン1モルに対して0.005~0.2モル、好ましくは0.01~0.05モルである。

【0026】〔第3の方法〕：この第3の方法は、無溶媒又は適宜の有機溶剤中で、特定のアルコールと三ハロゲン化リンとを反応させることにより、ホスホン酸エステル化合物を合成し、その後、得られたホスホン酸エステル化合物を酸化する方法である。三ハロゲン化リンとしては、三塩化リン、三臭化リンを用いることが好ましく、特に好ましくは三塩化リンである。また、特定のアルコールと三ハロゲン化リンとの反応に用いられる有機溶剤としては、三ハロゲン化リンと反応しない有機溶剤であって、例えばヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油スピリット等の炭化水素系溶剤、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶剤、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶剤が挙げられ、これらの中では、ヘキサン、ヘプタンが好ましい。そして、特定のアルコールと三ハロゲン化リンとの反応条件は、反応温度が0~90℃、好ましくは40~75℃であり、反応時間が1~10時間、好ましくは2~5時間である。

【0027】上記ホスホン酸エステル化合物を酸化する手段としては、ホスホン酸エステル化合物に例えば塩素ガス等のハロゲンを反応させることにより、ホスホロハロリデート化合物を合成し、このホスホロハロリデート化合物を加水分解する手段を利用することができる。ここで、ホスホン酸エステル化合物とハロゲンとの反応温

度は0~40℃が好ましく、特に好ましくは5~25℃である。また、ホスホン酸エステル化合物を酸化する前に、このホスホン酸エステル化合物を蒸留して精製してもよい。

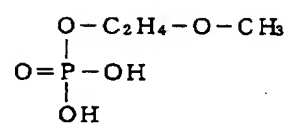
【0028】この第3の方法においては、例えば特定のアルコール及び三ハロゲン化リンをモル比で3:1となる割合で用いることにより、ジエステルが高い純度で得られる。また、特定のアルコールと三ハロゲン化リンとの割合及び反応条件を選択することにより、モノエステルとジエステルとの混合物が得られ、このとき、その割合はモル比で63:37~99:1、好ましくは63:37~85:15、更に好ましくは63:37~80:20となる範囲で調整される。前述したように、モノエステルの成分比が63モル%以上となると、波長840nm付近の近赤外光の吸収率が他の波長に比して大きくなり、しかも波長1000nmにおける透過率は20%を下回る。また、特にモノエステルの成分比が85モル%以下の場合には、樹脂等の媒体への溶解性又は分散性をより向上することが可能となる。

【0029】以上の第1~第3の方法等で製造された特定のリン酸エステル化合物の好ましい具体例としては、下記式(9)-a~下記式(9)-xで表される化合物が列挙される。これらの化合物は、上述の如く、モノエステルとジエステルの割合がモル比で63:37~99:1、好ましくは63:37~85:15、更に好ましくは63:37~80:20となる範囲内で組み合わせて使用される。

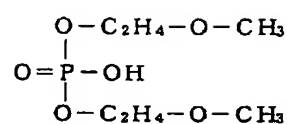
【0030】

【化4】

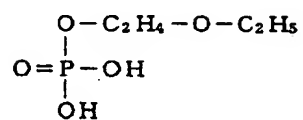
式(9)-a



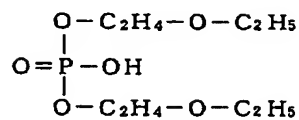
式(9)-b



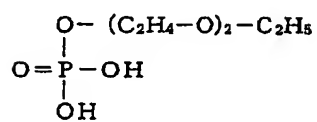
式(9)-c



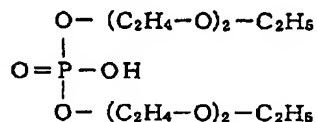
式(9)-d



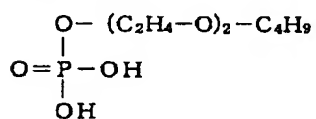
式(9)-e



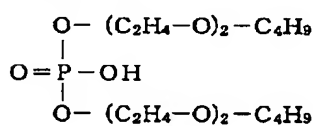
式(9)-f



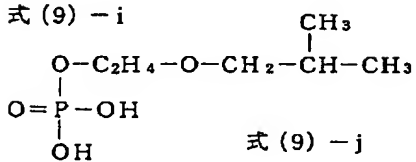
式(9)-g



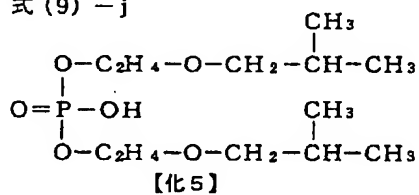
式(9)-h



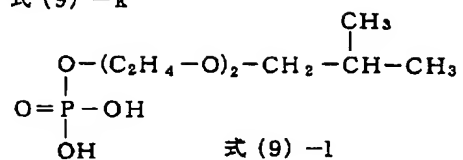
式(9)-i



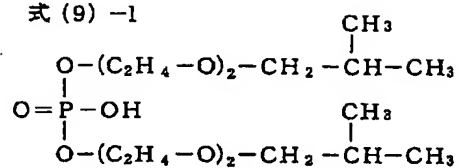
式(9)-j



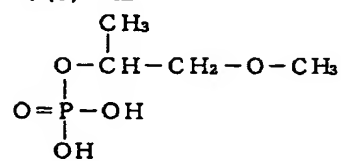
式 (9) -k



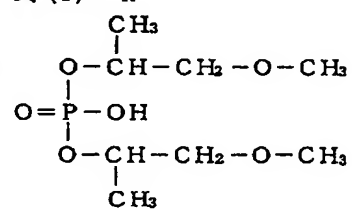
式 (9) -l



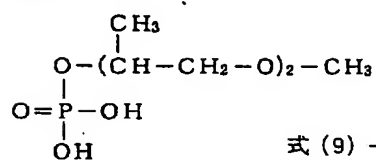
式 (9) -m



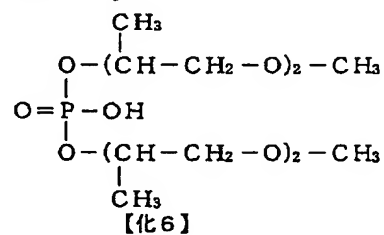
式 (9) -n



式 (9) -o

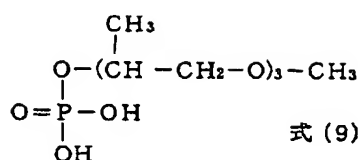


式 (9) -p

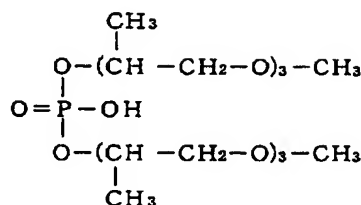


【0032】

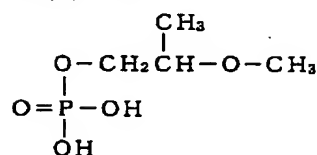
式(9)-q



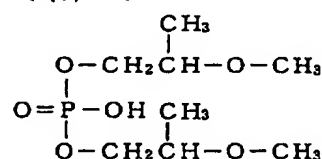
式(9)-r



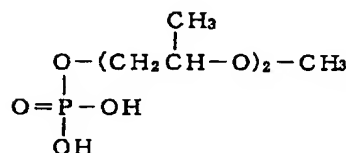
式(9)-s



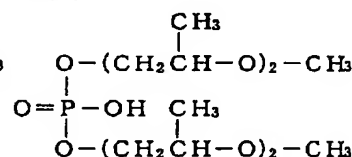
式(9)-t



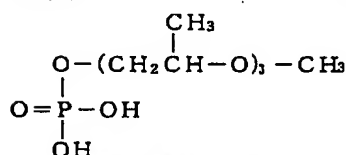
式(9)-u



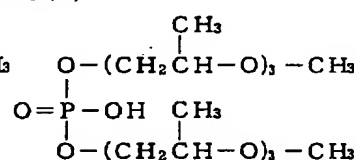
式(9)-v



式(9)-w



式(9)-x



【0033】ところで、(A)成分を構成する特定のリン酸エステル化合物は、上記式(1)で表されるように、その分子構造中に、ある程度の極性を有するアルコキシ基が存在するため、溶媒や樹脂等の媒体に対する溶解性又は分散性が良好である。例えば、アクリル系樹脂、特に(メタ)アクリル酸エステル系樹脂への分散性が良好であり、それら樹脂への相溶性が高いものである。この特定のリン酸エステル化合物との相溶性が高い他の樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネイト、さらにはスチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、ジブロムスチレン、メトキシスチレン、ビニル安息香酸、ヒドロキシメチルスチレン等の芳香族ビニル化合物等の重合体が挙げられる。また、ポリビニルブチラール系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体又は該共重合体の部分鹸化物である樹脂も特に好適である。なお、以下、(B)成分の説明以降においては、これら樹脂のうちアクリル系樹脂を例にとって説明するが、アクリル系樹脂を上述のアクリル系樹脂以外の樹脂と読み替えてもよい。なお、上記()で囲まれた「メタ」の意味は、アクリル酸若しくはその誘導

体、及びメタクリル酸若しくはその誘導体の両方を記載する必要があるときに、記載を簡潔にするため便宜上使用されている記載方法であり、本明細書においても採用したものである。

【0034】(B)成分 (B)成分は、上記式(3)又は上記式(4)で表されるリン酸エステル銅化合物(以下、「特定のリン酸エステル銅化合物」という。)より成るものである。このような特定のリン酸エステル銅化合物は、前述した特定のリン酸エステル化合物と、前述の銅塩とを反応させることにより得られる。特定のリン酸エステル化合物と銅塩との反応は、適宜の条件下で両者を接触させることにより行われる。具体的には、(イ)特定のリン酸エステル化合物と銅塩とを混合して両者を反応させる方法、(ロ)適宜の有機溶剤中において特定のリン酸エステル化合物と銅塩とを反応させる方法、(ハ)特定のリン酸エステル化合物が有機溶剤中に含有されて成る有機溶剤層と、銅塩が溶解又は分散されて成る水層とを接触させることにより、特定のリン酸エステル化合物と銅塩とを反応させる方法、等が挙げられる。この特定のリン酸エステル化合物と銅塩との反応条件は、反応温度が0~150℃、好ましくは40

～100℃であり、反応時間が0.5～10時間、好ましくは1～7時間である。

【0035】上記(ロ)の方法において用いられる有機溶剤としては、用いられる特定のリン酸エステル化合物を溶解し得るものであれば、特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のグリコールエーテル類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、ヘキサン、ケロシン、石油エーテル等が挙げられる。また、(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物等の重合性を有する有機溶剤も用いられる。

【0036】一方、上記(ハ)の方法において用いられる有機溶剤としては、水に不溶又は難溶であって、用いられる特定のリン酸エステル化合物を溶解又は分散し得るものであれば、特に限定されず、例えば(ロ)の方法において用いられる有機溶剤として例示したものうち、芳香族化合物、エーテル類、エステル類、ヘキサン、ケロシン、(メタ)アクリル酸エステル類、芳香族ビニル化合物等が挙げられる。

【0037】また、特定のリン酸エステル化合物と銅塩との反応においては、銅塩から陰イオンである酸成分が遊離される。このような酸成分は、樹脂組成物の耐湿性及び熱安定性を低下させる原因となり得るため、必要に応じて除去することが好ましい。上記(イ)又は(ロ)の方法によりリン酸エステル銅化合物を製造する場合には、特定のリン酸エステル化合物と銅塩とを反応させた後、生成された酸成分(ロ)の方法においては生成された酸成分及び有機溶剤を蒸留によって除去することができる。さらに、上記(ハ)の方法によりリン酸エステル銅化合物を製造する場合には、酸成分を除去する好ましい方法として、水に不溶又は難溶の有機溶剤に特定のリン酸エステル化合物が含有されて成る有機溶剤層に、アルカリを添加することによって中和した後、この有機溶剤層と銅塩が溶解又は分散された水層とを接触させることにより、特定のリン酸エステル化合物と銅塩とを反応させ、その後、有機溶剤層と水層とを分離する方法がある。ここで、アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。この方法によれば、銅塩から遊離される酸成分とアルカリとによって水溶性の塩が形成され、この塩が水層に移行すると共に、生成される特定のリン酸エステル銅化合物は、有機溶剤層に移行するため、この水層と有機溶剤層とを分離することにより、酸成分が除去される。

【0038】ここで、上記式(1)及び上記式(2)で

表されるリン酸エステル化合物並びに上記式(3)及び上記式(4)で表されるリン酸エステル銅化合物において、基Rは、上記式(5)又は上記式(6)で表されるように、アルキレンオキシド基が結合されたアルキル基である。また、上記の特定のリン酸エステル化合物及び上記の特定のリン酸エステル銅化合物におけるアルキレンオキシド基の繰返し単位数mは、1～6、好ましくは1～3の整数である。このmの値が6を超えると、樹脂組成物としたときの硬度が大幅に低下する。一方、mの値が0すなわちアルキレンオキシド基が結合されていない場合には、樹脂中に銅イオンを分散させる性能が著しく低下する。

【0039】また、リン酸エステル化合物及びリン酸エステル銅化合物の熱的安定性及び耐環境性の観点から、このアルキレンオキシド基の繰返し単位数mが1であると特に好適である。このmが1であるアルキレンオキシド基を有するリン酸エステル化合物の銅塩及びリン酸エステル銅化合物は、mが2以上の整数であるアルキレンオキシド基を有するそれらに比して、高い熱分解温度を持つので、mが1であるアルキレンオキシド基を有するリン酸エステル化合物の銅塩及びリン酸エステル銅化合物を含む組成物を熱成形する際に、その成形温度を高めることができる。よって、成形が容易となり、成形加工性をより向上することが可能となる。また、mが1であるアルキレンオキシド基を有するリン酸エステル化合物の銅塩及びリン酸エステル銅化合物は、mが2以上の整数であるアルキレンオキシド基を有するそれらに比して、優れた耐環境性を有する。具体的には、mが1であるアルキレンオキシド基を有するリン酸エステル化合物の銅塩及びリン酸エステル銅化合物は、高温高湿環境下における可視領域の光線透過率の経時的な劣化が殆ど無いのに対し、mが2以上の整数であるアルキレンオキシド基を有するそれらは、経時的な劣化が起こる傾向にある。

【0040】さらに、上述したように、特定のリン酸エステル化合物は、上記式(1)で表される水酸基の数が2であるモノエステル、及び上記式(2)で表される水酸基の数が1であるジエステルが用いられるが、水酸基が結合していないトリエステルは、銅イオンと配位結合及び／又はイオン結合が可能な水酸基を有しないため、例えば樹脂組成物としたときに、銅イオンを樹脂中に分散させ難い。

【0041】またさらに、上記式(5)又は上記式(6)において、R¹は、炭素数が1～20、好ましくは1～10、更に好ましくは1～3のアルキル基である。このアルキル基R¹の炭素数が20を超える場合には、樹脂との相溶性が低下するため、樹脂中に銅イオンを含む金属イオンを分散させ難い。また、R²は、炭素数が1～4のアルキル基である。すなわち、アルキレンオキシド基としては、プロピレンオキシド基、ブチ

レンオキシド基等が挙げられ、特にプロピレンオキシド基が好ましい。このアルキル基 R^2 の炭素数が4を超える場合には、樹脂中に高い割合で分散させることが困難である。

【0042】また、上記(A)成分及び上記(B)成分におけるリン酸エステル化合物と銅イオンとの割合は、銅イオン1モルに対してリン酸エステル化合物における水酸基又は水酸基由来の酸素原子が0.5~10モル、特に1.5~5モルであることが好ましい。この割合が0.5モル未満である場合には、銅イオンをアクリル系樹脂等の樹脂中に分散させることが困難となる傾向にある。この割合が10モルを超える場合には、銅イオンとの配位結合及び/又はイオン結合に関与しない水酸基の割合が過大となるため、このような組成割合の組成物は、吸湿性が比較的大きくなる傾向にある。よって、この割合を0.5~10モルとすることにより、銅イオンが樹脂中に良好に分散されて近赤外光吸収特性に優れ、且つ吸湿性を有しない樹脂組成物から成る近赤外光吸収性組成物を得ることが可能となる。

【0043】そして、(A)成分及び(B)成分のうち少なくとも一つの成分を、樹脂に含有させて樹脂組成物とする場合には、銅イオンの含有割合が樹脂組成物全体の0.1~20重量%であることが好ましく、より好ましくは0.3~15重量%、更に好ましくは0.5~5重量%である。この割合が0.1重量%未満であるときには、近赤外光を高い効率で吸収する性能が得られない傾向にあり、一方、この割合が20重量%を超えるときには、銅イオンを樹脂中に分散させることが困難となる傾向にある。よって、銅イオンの含有割合が樹脂組成物全体の0.1~20重量%とすることにより、可視光透過性に優れた近赤外光吸収性組成物を確実に得ることができる。

【0044】さらに、前述の金属イオンの使用割合は、銅イオンを含む全金属イオンにおける50重量%以下であることが好ましく、より好ましくは30重量%以下、更に好ましくは20重量%以下である。この割合が50重量%を超える場合には、銅イオンとリン酸エステル化合物との結合配位が他の金属イオンの影響を受けるため、近赤外光吸収率が十分大きい近赤外光吸収性組成物を得ることが困難な傾向にある。

【0045】〈アクリル系樹脂〉上述の如く、アクリル系樹脂としては、(メタ)アクリル酸エステル系単量体から得られる重合体が好ましく用いられる。かかる(メタ)アクリル酸エステル系単量体の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ターシャリーブチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類、グリ

シジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレン(メタ)アクリレート、フェノキシ(メタ)アクリレート等の変性(メタ)アクリレート類、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシエトキシフェニル]プロパン、2-ヒドロキシ-1-(メタ)アクリロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロパン、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリットトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリットテトラ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート類等が挙げられる。これらの単量体は、単独で又は2種類以上組み合わせて用いられ得る。

【0046】また、別のアクリル系樹脂としては、上記の(メタ)アクリル酸エステル系単量体と、この(メタ)アクリル酸エステル系単量体との共重合が可能な他の共重合性単量体との共重合体も用いられる。かかる共重合性単量体の具体例としては、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸等の不飽和カルボン酸、N,N-ジメチルアクリルアミド等のアクリルアミド類、スチレン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、ジブロムスチレン、メトキシスチレン、ビニル安息香酸、ヒドロキシメチルスチレン等の芳香族ビニル化合物等が挙げられる。これらの単量体は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0047】以上において、単量体として単官能性のもののみを用いる場合には、熱可塑性の樹脂が得られ、単量体の一部又は全部として多官能性のものを用いる場合には、熱硬化性の樹脂が得られるので、これら樹脂組成物を適宜選択することにより、使用目的、用途及び加工成形方法等に応じた近赤外光吸収性組成物を得ることが可能であり、既に述べたように、熱可塑性のものを用いれば、硬化後の再成形が容易となって成形加工性が向上する。

【0048】〈液状の組成物〉本発明において用いられる液状の組成物は、前記(A)成分及び前記(B)成分のうち少なくとも一つの成分を、適宜の溶媒中に溶解又は分散させたものであり、溶媒を蒸発させて生成される薄膜が光学的に透明であれば、液状の組成物自体は、透

明なもの、半透明なもの又は不透明なものであってもよい。ここに、溶媒としては、水又は有機溶媒を用いることができ、有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のグリコールエーテル類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸ブチルセルソルブ等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物、ヘキサン、ケロシン、石油エーテル等が用いられる。また、(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物等の重合性を有する有機溶媒も用いられ得る。そして、このような液状の組成物を、例えば基板表面に塗布した後、溶媒のみ蒸発させることにより、優れた近赤外光吸収特性を有する薄膜を簡易に得ることができる。

【0049】本発明で用いられる液状の組成物における上記(A)成分及び/又は上記(B)成分の含有割合は、使用される溶媒の種類や、得られる近赤外光吸収性組成物の用途又は使用目的によって異なるが、調合後の粘度の観点から、通常、液状媒体100質量部に対して、0.1~1900質量部、好ましくは1~900質量部、特に好ましくは5~400質量部となる範囲で調整される。

【0050】〈単量体組成物〉本発明に用いられる単量体組成物を構成する単量体としては、上記〈アクリル系樹脂〉の説明において述べたアクリル酸エステル系単量体、又は上記〈アクリル系樹脂〉の説明において述べた他の共重合性単量体が好適である。

【0051】〈アクリル系樹脂組成物〉ここでは、上記(A)成分及び(B)成分のうち少なくとも一つの成分を含有する樹脂組成物の例として、アクリル系樹脂組成物について説明するが、アクリル系樹脂組成物以外の樹脂組成物についても同様である。このアクリル系樹脂組成物は、上記(A)成分及び上記(B)成分のうち少なくとも一つの成分を前述のアクリル系樹脂中に含有させることにより調製され、その具体的な方法は、特に限定されるものではないが、好適な方法として、以下の2つの方法が挙げられる。

【0052】なお、本発明で用いられるアクリル系樹脂組成物における上記(A)成分及び/又は上記(B)成分の含有割合は、得られる近赤外光吸収性組成物の用途又は使用目的によって異なるが、成形性(又は成型性)の観点から、通常、樹脂100質量部に対して、0.1~400質量部、好ましくは0.3~200質量部、特に好ましくは1~100質量部となる範囲で調整される。また、前述したように、可視光透過性に優れた樹脂

組成物を確実に得るためには、樹脂組成物における銅イオンの割合が、例えばアクリル系樹脂組成物全体の0.1~20重量%であることが望ましい。

【0053】[第1の方法]:この第1の方法は、アクリル系樹脂を得るための単量体中に、(A)成分(ここでは、リン酸エステル化合物と銅塩化合物を混合したもの)及び(B)成分のうち少なくとも一つの成分が含有されて成る単量体組成物を調製し、この単量体組成物をラジカル重合処理する方法である。この方法において、単量体組成物のラジカル重合処理の具体的な方法としては、特に限定されるものではなく、通常のラジカル重合開始剤を用いるラジカル重合法、例えば塊状(キャスト)重合法、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法等の公知の方法を利用し得る。

【0054】[第2の方法]:この第2の方法は、アクリル系樹脂中に、(A)成分及び(B)成分のうち少なくとも一つの成分を添加して混合する方法である。この方法は、アクリル系樹脂として熱可塑性樹脂を用いるときに利用される。具体的には、①溶融させたアクリル系樹脂中に、(A)成分及び(B)成分のうち少なくとも一つの成分を添加して混練する方法、②アクリル系樹脂を適宜の有機溶剤に溶解、分散又は膨潤させ、この溶液に(A)成分及び(B)成分のうち少なくとも一つの成分を添加して混合した後、この溶液から有機溶剤を除去する方法がある。

【0055】上記①の方法において、アクリル系樹脂と(A)成分及び(B)成分のうち少なくとも一つの成分とを混練する手段としては、熱可塑性樹脂の溶融混練法として一般に用いられている手段、例えばミキシングロールによって溶融混練する手段、ヘンシェルミキサー等によって予備混合した後、押出機によって溶融混練する手段が挙げられる。一方、上記②の方法で用いられる有機溶剤としては、上記アクリル系樹脂を溶解、分散又は膨潤し得るものであれば、特に限定されるものではなく、その具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、塩化メチレン等の塩素系炭化水素類、ジメチルアクリルアミド、ジメチルフォルムアミド等のアミド化合物等が挙げられる。

【0056】以上のアクリル系樹脂組成物の調製において、(A)成分を用いる場合には、特定のリン酸エステル化合物と銅塩とが反応する結果、銅塩から陰イオンである酸成分が遊離される。このような酸成分は、前述と同様の理由により、必要に応じて除去することが好ましい。そのための方法としては、(a)アクリル樹脂組成物を適宜の有機溶剤に浸漬させることにより、酸成分を抽出する方法、(b)単量体組成物の重合処理を行う前に、この単量体組成物を冷却処理することにより、酸成

分を析出させて分離するといった方法が例示される。

【0057】上記(a)の方法において用いられる有機溶剤としては、遊離される酸成分を溶解することができ、用いられるアクリル系樹脂に対して適度な親和性(アクリル系樹脂を溶解しないが、このアクリル系樹脂中に浸透する程度の親和性)を有するものであれば、特に限定されるものではない。このような溶剤の具体例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級脂肪族アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、石油エーテル等のエーテル類、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、クロロホルム、メチレンクロライド、四塩化炭素等の脂肪族系炭化水素類及びそのハロゲン化物、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素類等が挙げられる。一方、上記(b)の方法においては、(A)成分を構成する銅塩として、遊離される酸成分が単量体に溶解しにくいものを用いることが好ましく、具体的には、安息香酸等の芳香環を有するカルボン酸の銅塩が挙げられる。

【0058】〈ポリビニルブチラル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、該共重合体の部分鹸化物〉ポリビニルブチラル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体又は該共重合体の部分鹸化物は、ガラス材又はプラスチック材から成る基材に対する接着性が優れており、且つそれ自体が柔軟性を有し、さらに温度依存性が小さいため、接着剤を用いなくとも基材への接着が確実であり、よって成形加工性に優れた近赤外光吸収性を有する成形品を簡易に得ることができると共に、温度変化に対する耐性を向上できる成形品が得られる。

【0059】上述のアクリル系樹脂を含めて、これら樹脂を含有する樹脂組成物から成る近赤外光吸収性組成物には、他の成分として樹脂成分と相溶性を有する種々の可塑剤を含有させることができ、これにより、近赤外光吸収成分として用いられる銅イオンの樹脂成分中への分散性を高めることができる。このような可塑剤の具体例としては、リン酸トリクレジル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル系可塑剤、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸系可塑剤、ジブチルセバケート、ブチルリシノレート、メチルアセチルリシノレート、ブチルサクシネート等の脂肪酸系可塑剤、ブチルフタリルブチルグリコレート、トリエチレングリコールジブチレート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチレート、ポリエチレングリコール等のグリコール系可塑剤等が挙げられる。また、本発明の近赤外光吸収性組成物には、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系又はサリチル酸系の紫外線吸収剤、その他の抗酸化剤、安定剤等を含有させることもできる。

【0060】〈ディスプレイ前面板〉図7は、本発明のディスプレイ前面板に係る好適な一実施形態を示す図で

あって、図7(a)は断面図であり、図7(b)は積層構造を示す斜視図である。図7に示すディスプレイ前面板1は、プラズマ・ディスプレイ・パネル(以下、PDPと云う。)の前面に取り付けられる光学的に透明な板状体であり、略平板状を成し本発明の近赤外光吸収性組成物より成る近赤外光吸収層を有する透明部材11の一方の面に、導電性を有する細線が縦横に編み込まれてメッシュ状を成すシールドメッシュ13が、樹脂製、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)製の透明フィルム14で覆われるように貼付されて成っている。また、透明部材11の他方の面の全域には反射低減膜12が形成されている。更に、シールドメッシュ13と接していない透明フィルム14の面には反射防止層としての反射防止膜15が形成されている。

【0061】本実施形態で採用される透明部材11としては、以下の3種類の形態が好適である。

〔第1の形態〕：上記(A)成分及び上記(B)成分のうち少なくとも一つの成分を含有する樹脂組成物より成る近赤外光吸収性組成物で形成されるもの、又はガラス若しくは透明な樹脂板等から成る透明基板にこの近赤外光吸収性組成物が貼合されたもの。

〔第2の形態〕：ガラス若しくは透明な樹脂板等から成る透明基板に、上記(A)成分及び上記(B)成分のうち少なくとも一つの成分を含む近赤外光吸収性組成物から成る近赤外光吸収層としての近赤外光吸収性膜16が形成されたもの。

〔第3の形態〕：上記(A)成分及び／又は上記(B)成分のみを含有する近赤外光吸収性組成物で形成されるもの、又はガラス若しくは透明な樹脂板等から成る透明基板にこの近赤外光吸収性組成物が貼合されたもの。

【0062】上記どの形態においても、(A)成分及び／又は(B)成分を用いると、銅化合物に含まれる銅イオンは、近赤外光を選択的に吸収するという銅イオンに特徴的な特性を発現する一方、上記化合物は可視領域の光(可視光)の波長に相当するエネルギー準位をもたないので、可視光は吸収されない。したがって、これら成分を含有して成る本発明のディスプレイ前面板1によれば、従来に比して同等以上の優れた近赤外光吸収性能及び可視光透過性能が達成できる。しかも、リン酸モノエステル化合物成分とリン酸ジエステル化合物成分との割合がモル比で63:37~99:1、好ましくは63:37~85:15、更に好ましくは63:37~80:20となっているので、近赤外光吸収性能が一段と高められる。

【0063】上記第1の形態は、(A)成分及び(B)成分のうち少なくとも一つの成分を含有する樹脂単量体を重合硬化させて樹脂組成物とすることにより製造される。このとき、(A)成分及び／又は(B)成分中のリン酸エステル化合物は、上記式(4)又は上記式(5)に示す如く、分子構造中に不飽和二重結合を有しないた

め、上記樹脂単量体を型中で重合硬化させる際に、硬化後の樹脂組成物の離型性が従来に比して格段に高められる。これは、上記樹脂組成物の架橋度が従来よりも低いため、従来の二重結合を有するリン原子含有化合物を含有する樹脂組成物に比して重合収縮度が小さいことによると推定され得る。さらに、(A)成分及び(B)成分のうち少なくとも一つの成分を含有する樹脂組成物は熱可塑性を有するため、成形後の熱による再成形が可能である。したがって、上記第1の形態の透明部材11を備えるディスプレイ前面板1によれば、従来に比して成形加工性を格段に向上することが可能となる。

【0064】ここで、(A)成分及び(B)成分のうち少なくとも一つの成分を含有する樹脂組成物を構成する樹脂としては、アクリル系樹脂、ポリカーボネイト系樹脂、スチレン系樹脂、ポリエステル樹脂、セルロース系樹脂等から成るものが挙げられるが、なかでも可視光透過性、耐候性、成形加工性等の観点からアクリル系樹脂が適している。このようにアクリル系樹脂から成る樹脂組成物とすれば、ディスプレイに表示された映像が暗くならず観賞し易く、また耐久性に優れると共に、加工形状の制約が少ないディスプレイ前面板1を得ることができる。

【0065】一方、上記第2の形態の透明部材11は、例えば、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一つの成分が溶媒に溶解又は分散された液状の組成物を基板面に塗布し、溶媒を蒸発させることにより生成される。或いは、基板面上に、(B)成分そのもの又は(B)成分を含む粉末を粉体スプレー等で吹き付けて付着させることによっても、近赤外光吸収性膜16を形成することができる。なお、接着剤等の粘着性物質を介してこれら粉体を付着させてもよい。このようにすると、(A)成分及び/又は(B)成分が、紫外線や熱に対する感受性の高い不飽和二重結合をその分子構造中に含んでいないため、上記第2の形態において形成される近赤外光吸収性膜16はこれら紫外線や熱に対して安定である。よって、(A)成分及び(B)成分のうち少なくとも一つの成分を樹脂と共に重合硬化させて樹脂組成物としなくとも、近赤外光吸収性能に優れると共に熱的及び化学的に安定で劣化し難いディスプレイ前面板1を得ることができる。すなわち、ディスプレイ前面板1を製造する方法及び材料の選択性を向上することが可能となる。

【0066】他方、上記第3の形態の透明部材11は、(A)成分及び/又は(B)成分のみから成る成分を、例えば加圧成形することにより、フィルム状又は板状の成形品として製造される。この第3の形態の透明部材11を用いると、近赤外光吸収特性に優れると共に、樹脂等による若干の可視光吸収をもなくすることが可能となる。

【0067】ここで、上記各形態の透明部材11を備えるディスプレイ前面板1においては、波長800nm～

1000nmの波長領域におけるディスプレイ前面板1としての近赤外光の透過率が20%以下、好ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下となるように、上記(A)成分及び/又は上記(B)成分の種類、濃度、層厚(塗布若しくは積層される場合はその層の厚さ、樹脂層に分散される場合は樹脂層の厚さ)が調整されている。このようにすれば、例えば赤外線通信等で主に利用されている波長950nm近傍の近赤外光が十分に減衰されるので、ディスプレイの周囲に赤外線リモコン等がある場合でも誤動作する虞がない。

【0068】また、シールドメッシュ13は、例えば銅やニッケルといった遷移金属で被覆されたプラスチック繊維で編成されており、数MHz～数100MHzの周波数範囲の電磁波を有効に遮へいする機能を有している。また、反射低減膜12及び反射防止膜15は共に、例えば二酸化ケイ素や酸化アルミニウム等の低屈折率材料から成る薄膜と、例えば二酸化チタンや酸化イットリウム等の高屈折率材料の薄膜とが交互に積層されて成っている。

【0069】図8は、本発明のディスプレイ前面板に係る上記実施形態の使用状態を示す斜視図である。図7に示す積層構造を有するディスプレイ前面板1は、図8に示すように、反射防止膜15が形成された面を前方にして、PDP2のパネル面21を覆うように配置される。そして、PDP2のパネル面21から発せられた近赤外光は、近赤外光吸収層としての透明部材11により吸収されて強度が20%以下、好ましくは15%以下、更に好ましくは10%以下に減じられる。

【0070】一方、PDP2のパネル面21から近赤外光と同時に発せられる可視光は、上述の如く、ディスプレイ前面板1に含まれる上記(A)成分や(B)成分によって吸収されないため、ディスプレイ前面板1による可視光の吸収は近赤外光の場合に比して非常に少ない。したがって、図8に示すPDP2の周辺に、近赤外光で動作するような機器が置かれていても、PDP2のパネル面21から出射される近赤外光がそれら機器の誤動作を起こすことを有効に防止できると共に、パネル面21に映し出される映像等を支障なく観賞できる。

【0071】また、PDP2のパネル面21からは、電磁波が放出されるが、このような電磁波は、図7に示すシールドメッシュ13によって有効に遮蔽されるので、PDP2の観賞中にこのような電磁波に曝されることがない。さらに、このシールドメッシュ13は、金属並の導電性を有するため、ディスプレイ前面板1に静電気が殆ど帯電せず、静電気によりディスプレイ前面板1に埃等が付着することが防止される。また、シールドメッシュ13は、プラスチック繊維を主成分としているため、ディスプレイ前面板1を軽量化することが可能である。しかも、シールドメッシュ13は柔軟性に富むので、ディスプレイ前面板1が凹凸形状を有する場合でも容易に

貼合できる利点がある。

【0072】また、ディスプレイ前面板1側からパネル面21へ入射する外光(主に自然光や電灯からの光)は、ディスプレイ前面板1の反射防止膜15に入射すると、反射防止膜15を形成する屈折率の異なる多層の作用によって反射することが防止されるので、PDP2の周囲が明るくても、外光の反射によってパネル面21の映像等が見え難くなることが防止される。このとき、上記外光のごく一部は反射防止膜15を透過するが、この透過光は透明部材11の面に形成された反射低減膜12によって反射が低減されるので、外光の反射によってパネル面21に写った映像等が見え難くなることが一層防止される。

【0073】ここで、近赤外光や赤外光は熱線であり、上述の本発明の近赤外光吸収性組成物は、熱線吸収性が必要とされる部材への適用も可能である。以下に、このような部材として、熱線吸収性コーティング剤及び熱線吸収性複合体並びに熱線吸収性粘着剤等について説明する。

【0074】〈熱線吸収性コーティング剤〉熱線吸収性コーティング剤としては、本発明の近赤外光吸収性組成物を適宜の液状媒体に溶解又は分散させたものが有用であり、液状溶媒を蒸発させて生成される薄膜が光学的に透明であれば、熱線吸収性コーティング剤自体は、透明なもの、半透明なもの又は不透明なものであってもよい。ここに、液状媒体としては、水又は有機溶媒を用いることができ、有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等のグリコールエーテル類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸ブチルセルソルブ等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族化合物、ヘキサン、ケロシン、石油エーテル等が用いられる。また、(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類、ステレン、 α -メチルステレン等の芳香族ビニル化合物等の重合性を有する有機溶媒も好ましく用いられる。

【0075】また、上記(A)成分又は上記(B)成分の液状媒体への溶解性又は分散性や熱線吸収性コーティング剤によってコーティングした面の平坦性等を高めるための溶解補助剤等を添加剤として加えてもよい。このような添加剤としては、例えば、レベリング剤、消泡剤としての各種の界面活性剤が好ましく用いられる。さらに、液状であれば、上記(A)成分の説明において述べたような樹脂を加えてもよい。本発明の熱線吸収性コーティング剤における上記(A)成分及び/又は上記(B)成分の含有割合は、使用される液状媒体の種類

や、熱線吸収性コーティング剤の用途又は使用目的によって異なるが、調合後の粘度の観点から、通常、液状媒体100質量部に対して、0.1~1900質量部、好ましくは、1~900質量部、特に好ましくは、5~400質量部となる範囲で調整される。

【0076】〈熱線吸収性複合体〉熱線吸収性複合体としては、透光性を有する基材の一方の面に、近赤外光吸収組成物から成る近赤外光吸収層が設けられたものが有用であり、この近赤外光吸収層の一方の面に透光性を有するもうひとつの基材が貼合されていてもよい。基材を構成する材料としては、可視光透過性を有するものであれば、特に限定されるものではなく、熱線吸収性複合体の用途に応じて適宜選択されるが、硬度、耐熱性、耐薬品性、耐久性等の観点から、無機ガラス若しくは有機ガラス等のガラス材、又は、例えばポリカーボネイト、アクリロニトリルスチレン共重合体、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン、ポリエステル等のプラスチック材料を用いると好適である。また、基材は、それぞれ同じ種類の材料で構成されていてもよく、或いは互いに異なる材料で構成されていてもよい。さらに、基材の近赤外光吸収層と接していない面が硬化処理されていると、その面の損傷防止及び耐久性の観点から好ましい。また、基材には更に他の透光性材料より成る層が設けられていてもよい。

【0077】近赤外光吸収層としては、透光性を有するフィルム状或いはシート状材料又は透光性を有する板材の一方又は両方の面に、前述した熱線吸収性コーティング剤を塗布して液状媒体(溶媒)を蒸発させたものが好ましく用いられる。ここで、用いられる透光性を有するフィルム状或いはシート状材料又は透光性を有する板材としては、上記基材を形成するようなガラス材やプラスチック材より成るものを用いることができる。

【0078】また、近赤外光吸収層としては、上記(A)成分及び(B)成分のうち少なくとも一つの成分を含有する樹脂組成物を用いても好適である。このような樹脂成分としては、優れた透光性を有するものが好ましく用いられ、具体的には、塩化ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルブチラル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル系共重合体及びその部分鹸化物等が挙げられる。これら樹脂は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。これらの中では、特にガラス材やプラスチック材への接着性の観点から、ポリビニルブチラル、エチレン-酢酸ビニル共重合体又は該共重合体の部分鹸化物が好ましく用いられる。また、可視光透過性や成型加工性の観点等から、アクリル系樹脂も好ましく用いられる。

【0079】これら樹脂を含有する樹脂組成物から成る近赤外光吸収層には、他の成分として樹脂成分と相溶性を有する上述の種々の可塑剤や、上述したベンゾトリア

ゾール系、ベンゾフェノン系又はサリチル酸系の紫外線吸収剤、その他の抗酸化剤、安定剤等を含有させてもよい。また、樹脂組成物から成る近赤外光吸収層を基材上に形成して熱線吸収性複合体を得る為には、例えば、次のような方法を用いることができる。但し、近赤外光吸収層を形成して熱線吸収性複合体を得る方法は、これに限定されるものではない。上記(A)成分及び/又は上記(B)成分と、上記樹脂成分と、必要に応じて用いられる上記他の成分とを混合することにより、近赤外光吸収層の形成材料を調製し、この材料をフィルム状又はシート状に成形することにより、近赤外光吸収層を形成する。そして、近赤外光吸収層を予め用意された基材に接着させる。

【0080】各成分を混合して近赤外光吸収層を形成する為の材料を調製する手段としては、ヘンシェルミキサー等の混合機により混合する手段、ロール混練機、或いは混練押出機等により混練混合する手段を用いることができる。また、各成分を適宜の有機溶剤に分散させ、この分散液から有機溶剤を除去する手段を用いることができる。また、近赤外光吸収層用成形体を製造する手段としては、熱可塑性樹脂の成形加工法である溶融押出成形法、カレンダー成形法、プレス成形法などを用いることができる。近赤外光吸収層を基材に接着させる手段としては、プレス法、マルチロール法、減圧法などの加圧又は減圧により接着する手段、オートクレーブ等を用いて加熱することにより接着させる手段又はこれらの組み合わせによる手段を用いることができる。そして、樹脂成分として、ポリビニルブチラール、エチレン-酢酸ビニル共重合体又はその部分鹸化物を用いる場合には、近赤外光吸収層と基材とが十分な強度で接着された熱線吸収性複合体が得られる。

【0081】このようにして形成される近赤外光吸収層は、その厚さが0.1~1.0mm、特に0.3~5mmであることが好ましい。近赤外光吸収層の厚さが0.1mm未満の場合には、近赤外光吸収性が十分に高い近赤外光吸収層を得ることが困難な傾向にあり、得られる熱線吸収性複合体の熱線吸収性が不十分なものとなる傾向にある。一方、近赤外光吸収層の厚さが1.0mmを超える場合には、可視光の透過率が高い近赤外光吸収層を得ることが困難な傾向にあり、得られる熱線吸収性複合体の可視光透過率が低いものとなる傾向にある。なお、熱線吸収性複合体としては、上述したアクリル系樹脂組成物から成る近赤外光吸収層を有しても好適である。なお、熱線吸収性複合体の基材及び近赤外光吸収層の少なくとも一つの面には、反射低減層又は反射防止層が設けられていてもよい。この反射低減層又は反射防止層としては、無機酸化物、無機ハロゲン化物等より成る公知の材料を用いて、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングといった種々公知の方法によって形成させることができる。また、必要に応じて、特定波長の可視光

を吸収する可視光吸収剤、例えば波長500nm~600nmを選択的に吸収するコバルトイオンを含む金属イオン含有成分等やその他の添加剤を、樹脂組成物中に混合してもよい。

【0082】〈熱線吸収性粘着剤〉熱線吸収性粘着剤としては、粘着性を有する樹脂と上記(A)成分及び上記(B)成分のうち少なくとも一つの成分とを含有して成るものが有用である。このような粘着性を有する樹脂としては、粘着性を有するアクリル系樹脂を好ましく用いることができる。このような、粘着性を有するアクリル系樹脂は、粘着成分を構成するアクリル系樹脂単量体を含有する単量体組成物を重合処理することにより得られる。この粘着成分として用いられるアクリル系樹脂単量体としては、アルキル基の炭素数が4~12であって、ホモポリマーのガラス転移点が-70℃~-30℃であるアクリル酸アルキルエステルを好適に用いることができ、具体的には、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート等が挙げられる。

【0083】また、粘着性を有するアクリル系樹脂を得るための単量体組成物には、上記の粘着成分として用いられるアクリル系樹脂単量体の他に、凝集成分を構成する単量体及び改質成分を構成する単量体を含有させることが望ましい。この凝集成分を有する単量体としては、粘着成分として用いられるアクリル系樹脂単量体と共重合可能なものであって、得られる共重合体のガラス転移点を高める作用を有するものが用いられ、具体的には、炭素数が1~3の低級アルキル基を有するアクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、酢酸ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル、スチレン等が挙げられる。また、上記改質成分として用いられる単量体としては、上記粘着成分として用いられるアクリル系樹脂単量体と共重合可能であって、官能基を有するものが用いられ、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノエステル等のカルボキシル基含有化合物、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の水酸基含有化合物、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-tert-ブチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド等の酸アミド化合物、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有単量体等が挙げられる。

【0084】上記単量体組成物における各単量体の使用割合は、用いられる単量体の種類、得られるアクリル系樹脂組成物の使用目的等によって異なるが、通常、粘着成分として用いられるアクリル系樹脂単量体が30~95質量%、凝集成分として用いられる単量体が5~50質量%、改質成分として用いられる単量体が0.1~10質量%である。

【0085】この単量体組成物を重合処理する方法とし

ては、溶液重合法及び乳化重合法を用いることができる。これら重合処理に用いられる触媒としては、例えばベンゾイルパーオキサイド、アゾビスイソブチルニトリル、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等の過酸化物が挙げられる。溶液重合法により単量体樹脂組成物の重合処理を行う場合には、重合溶媒として種々の有機溶媒を用いることができ、例えば酢酸エチル等のエステル類、芳香族炭化水素類、ケトン類等が挙げられる。また、乳化重合法により単量体組成物の重合処理を行う場合には、乳化剤として、通常の乳化重合に使用されている公知の種々のものを用いることができる。

【0086】そして、上記のように単量体組成物を重合処理することにより、粘着性を有するアクリル系樹脂がポリマー溶液又はラテックスの状態で得られる。本発明の熱線吸収性粘着剤は、このようにして得られたポリマー溶液又はラテックスに、上記(A)成分及び／又は上記(B)成分を混合することにより得ることができ、必要に応じて、特定波長の可視光を吸収する可視光吸収剤、例えば波長500nm～600nmを選択的に吸収するコバルトイオンを含む金属イオン含有成分等や、その他の添加剤を混合してもよい。本発明の熱線吸収性粘着剤における上記(A)成分及び／又は上記(B)成分の含有割合は、粘着性を有するアクリル系樹脂の透光性や粘着性を損なわない範囲でできるだけ多い方が望ましいが、粘着性を有するアクリル系樹脂100質量部に対して、0.1～400質量部、好ましくは0.3～200質量部、より好ましくは1～100質量部の範囲で調整される。

【0087】また、以上説明した熱線吸収性コーティング剤、熱線吸収性複合体及び熱線吸収性粘着剤は、熱線の遮蔽が要求される透光性部材等へ好ましく適用されるものであり、具体例としては、住宅その他の建造物の窓材、自動車や電車等の車両の窓材、航空機や船舶等の車両の窓材といった採光と眺望を得るための部材へ適用すると好適である。本発明の熱線吸収性コーティング剤、熱線吸収性複合体及び熱線吸収性粘着剤を適用した窓材は、熱線遮蔽性を得るために可視光を吸収するような透光部材を用いる場合に比して、同等以上の熱線吸収性を有しつつ、可視光透過性に優れているので、窓の外部の風景の視認性に優れており、開放感を得易い傾向にある。また、熱的及び化学的安定性や耐環境性に優れて劣化し難い透光性部材を得ることができる。

【0088】また、他の用途としては、植物栽培雰囲気や覆う温室施設を構築するための農業用被覆材が挙げられる。温室施設は内部の保温を目的としているが、夏季には外部からの熱線によって内部の温度が必要以上に上昇してしまう虞がある。本発明の熱線吸収性コーティング剤、熱線吸収性複合体及び熱線吸収性粘着剤を適用した被覆材によれば、そのような過剰な温度上昇を有効に抑制して、温室施設の利用期間を延長でき、稼働率を向

上することが可能となる。また、可視光透過性に優れているので、温室外部からの内部の視認性も向上される。また、熱的及び化学的安定性や耐環境性に優れて劣化し難い被覆材を得ることが可能である。

【0089】

【実施例】以下、本発明に係る具体的な実施例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0090】〈実施例1〉ここでは、モノエステル及びジエステルの原料を製造し、両者を所定の比率で混合して両者の組成比が異なるものを種々調製した。そして、それらの銅錯体を用いて近赤外光吸収性の樹脂板を製造して分光特性を測定した。

【0091】(1)リン酸エステル化合物の製造：1-メトキシ-2-プロパノール90.1gをトルエン180mlに溶解し、5℃以下に冷却しながら、五酸化二リン47.4gを少量ずつ加え、全量を攪拌混合後、15時間攪拌を継続した。次いで、60℃で8時間攪拌混合後、水7mlを加えた後に100℃昇温し、3時間攪拌した。反応終了後にトルエン及び未反応の1-メトキシ-2-プロパノールを減圧下で留去し、微黄色の粘調なオイル状物質124gを得た。

【0092】(2)モノエステル成分の抽出：上記

(1)で合成したリン酸エステル150gを水300mlに溶解し、ジクロロメタン50mlを混合し、ジクロロメタン層にジエステル成分、中性成分(トリエステル等)を抽出した。ジクロロメタン層に抽出される成分が無くなったことを確認後、水層のみをナス型フラスコに分取し、分取した水層にトルエン300mlを加え、さらにナス型フラスコに水分離器を付け加え、減圧下で加熱することで共沸脱水した。脱水後、トルエン層を分液してから、分取したトルエン層中のトルエンを減圧下において留去して無色透明のモノエステル成分を得た。得られたリン酸エステル中のモノエステル成分を、トリメチルシリル化剤でメチル化してガスクロマトグラフを用いて測定したところ、モノエステル成分を90.8モル%含むことが判明した。

【0093】(3)ホスホン酸エステル化合物の製造：四つ口フラスコに、攪拌機、温度計、水スクラバーが連結されたコンデンサー及び滴下ロートを取り付け、この四つ口フラスコ内に、三塩化リン275g(2.0モル)と、溶剤としてヘキサン200gとを入れて50℃に加熱した。次いで、この溶液の温度を50～70℃に保ちながら、1-メトキシ-2-プロパノール540g(6.0モル)をこの溶液に2時間かけて添加した。以上において、1-メトキシ-2-プロパノールを添加した際に発生する塩化水素は、水スクラバーに導入して回収した。1-メトキシ-2-プロパノールの添加が終了した後、四つ口フラスコ内を、500mmHgの減圧下に60℃で1時間吸引することにより、残存する塩化水

素の除去処理を行った。そして、四つ口フラスコに取り付けられたコンデンサーを蒸留装置に交換した後、この蒸留装置によって反応液中のヘキサン及び反応副生物である1-メトキシ-2-クロロプロパンの除去処理を行い、更に減圧蒸留し、3mmHgで119.0~125.0℃における留分を回収することにより、液状物398gを得た。この液状物をガスクロマトグラフィーによって分析したところ、ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)ハイドロジェンホスホネートの純度(チャートの面積比を算出したもの)は96.3%であった。

【0094】(4)リン酸エステル化合物の製造：四つ口フラスコに、攪拌機、温度計、5%水酸化ナトリウム水溶液スクラパーが連結されたコンデンサー及び塩素ガス導入用ディップ管を取り付け、この四つ口フラスコ内に、得られた液状物226g(ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)ハイドロジェンホスホネートとして約1.0モル)を入れて10℃に冷却した。次いで、ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)ハイドロジェンホスホネートに、その温度を10~20℃に保ちながら塩素ガスを吹き込み、溶液が僅かに黄色に着色するまで続けた。その後、四つ口フラスコ内を、15mmHgの減圧下に25℃で吸引することにより、過剰の塩素ガス及び反応副生物である塩化水素の除去処理を行い、液状物263gを得た。この液状物をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、ビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)ホスホクロリドートの純度(チャートの面積比を算出したもの)が92.4%であった。また、液状物の塩素濃度を、「分析化学実験法」(株式会社化学同人発行)に記載された「硝酸銀標準液による塩素イオンの定量法」に準じて測定したところ、塩素濃度は14.3%であった。

【0095】得られた液状物に水90g(5.0モル)を添加し、この溶液の温度を徐々に上昇させ、40℃で2時間の条件においてビス(2-メトキシ-1-メチルエチル)ホスホクロリドートの加水分解を行った。そして、四つ口フラスコに取り付けられたコンデンサーを蒸留装置に交換した後、この蒸留装置によって反応液から水の除去処理を行うことにより、反応生成物234gを得た。この反応生成物について、赤外吸収スペクトルによる分光分析を行ったところ、上記式(9)-mで表されるリン酸エステル化合物(モノエステル)及び上記式(9)-nで表されるリン酸エステル化合物(ジエステル)を含有するものであることが確認された。この反応生成物の赤外吸収曲線を図1に示す。また、得られた反応生成物について、以下のようにして、リン酸エステル化合物の組成及び収率を算出した。

【0096】(5)リン酸エステル化合物の組成：平沼産業(株)製のオートタイトレーターCOMTITE-101を用いて反応生成物の中和滴定を行い、得られた第1変曲点及び第2変曲点の滴定量から、上記式(9)

-mで表されるリン酸エステル化合物(モノエステル)及び上記式(9)-nで表されるリン酸エステル化合物(ジエステル)の含有割合を算出した。その結果、モノエステルとジエステルの比率は、3.8重量%：91.6重量%であった。

【0097】(6)収率：上記(5)で得た反応生成物に濃硝酸及び過塩素酸を添加して加熱分解し、更に、蒸留水を加えて希釈した後、この溶液に硝酸、0.25%バナジン酸アンモニウム水溶液及び5%モリブデン酸アンモニウム水溶液を加えて発色させ、分光光度計を用いて波長440nmの吸光度を測定し、リン標準溶液の吸光度を基準として、反応生成物におけるリン濃度を求めたところ、13.0重量%であった。このリン濃度と、使用したリン化合物におけるリン濃度(重量%)とから収率を算出した結果、86.4%であった。

【0098】(7)所定のモノエステル/ジエステル成分比を有するリン酸エステル化合物の調製：上記(2)で抽出したモノエステル成分と、上記(5)で製造したジエステル成分を秤量混合することで、所定のモノエステル比率を有するリン酸エステルを種々調製した。各調製品について、水酸化カリウム水溶液を用いて滴定を行ってリン酸エステルの当量を求め、その当量に基づいて銅錯体の合成に必要な銅塩の当量を算出した。

【0099】(8)リン酸エステル銅錯体の製造：上記(7)で調製した異なるモノエステル成分比を有する種々のリン酸エステル化合物に、各々酢酸銅1水和物の当量を混合し、そこへトルエンを加え、脱水還流させた。減圧下において、脱水及び脱酢酸を行い、更にトルエンを留去し、各々のリン酸エステル銅錯体の青緑色粉末を得た。

【0100】(9)樹脂板の製造：上記(8)で調製した異なるモノエステル/ジエステル成分比を有する種々のリン酸エステル銅錯体5gを、メチルメタクリレート94.8g、 α -メチルスチレン0.2gに溶解混合して青色の混合溶液を得た。これら混合溶液に、各々重合開始剤としてパーブチルオキシネオデカネート1gを添加し、よく混合攪拌した。更に、3 μ mの孔径を有するメンブランフィルターを用いて濾過した濾液を、互いに平行に対向配置された2枚の平板ガラスの周囲がポリエステル基剤の粘着テープでシールされて成るガラスセルに充填した。そして、それをオープンに入れ、40℃で8時間保温、40℃から65℃まで2時間で昇温、更に100℃まで1時間で昇温、100℃で1時間保温、60℃まで1時間で冷却、といった温度プロファイルで重合させた。重合後、ガラス板から離型して、厚さ3mmの青色透明な樹脂板を得た。このようにして得られた異なるモノエステル/ジエステル成分比を有する複数の樹脂板について、(株)日立製作所製U-4000分光光度計を用いて分光透過率を測定した。

【0101】図2は、波長700~850nmの範囲に

において、透過率が極小値となる波長をピーク波長とし、モノエステル比率（モル％）に対するそのピーク波長の変化を示すグラフである。図2より、モノエステルの成分比が63モル％以上となると、ピーク波長が略840nmで一定となる傾向にあることが判明した。また、図3は、モノエステル比率（モル％）に対する波長1000nmにおける透過率の変化を示すグラフである。図3より、モノエステルの組成比が63モル％以上となると、波長1000nmにおける透過率が5％を下回る傾向にあることが理解される。

【0102】〈比較例1〉

(1) リン酸エステル銅錯体の製造：モノエステル62モル％を含むリン酸エステル40.5g、酢酸銅1水和物32.1gを混合し、そこへトルエン270mlを加え、脱水還流させた。減圧下において、脱水及び脱酢酸を行い、更にトルエンを留去して目的物であるリン酸エステル銅錯体の青緑色粉末47.1gを得た。

(2) 近赤外光吸収性樹脂板の製造：メチルメタクリレート94.8g、 α -メチルスチレン0.2gを混合した溶液に、上記(1)において製造した銅錯体5gを溶解混合して青色の混合溶液を得た。この混合溶液に、重合開始剤としてパーブチルオキシネオデカネート1gを添加し、よく混合撹拌した。更に、3 μ mの孔径を有するメンブランフィルターを用いて濾過した濾液を、上記実施例1で用いたのと同じガラスセルに充填し、上記実施例1と温度プロファイルで重合させた。重合後、ガラス板から離型して、厚さ3mmの青色透明な樹脂板を得た。得られた樹脂板について、(株)日立製作所製U-4000分光光度計を用いて分光透過率を測定した結果を図4に示す。

【0103】〈実施例2〉トルエン180mlに1-メトキシ-2-プロパノール90.1mg（1モル）を溶解し、5℃以下で五酸化ニリン47.4g（1/3モル）を少量ずつ加え、終夜撹拌した。次いで、60℃で8時間撹拌後、水7mlを加えて100℃で3時間撹拌した。溶媒等を減圧下で留去し、微黄色の粘調なオイル状のリン酸エステル化合物124gを得た。そして、トルエン200mlにこのリン酸エステル120gと酢酸銅1水和物100gを入れて混合し、溶解させた後、6時間脱水還流させた。脱酢酸及び脱水後、溶媒を留去し、前記式(5)又は前記式(6)におけるmが1である基Rを有するリン酸エステル銅化合物としての緑青色の固体粉末141.3gを得た。

【0104】〈実施例3〉ジメトキシエタン200mlにジプロピレングリコールモノメチルエーテル（東京化成製）150g（1モル）を溶解し、5～10℃で五酸化ニリン47.4g（1/3モル）を少量ずつ加え、終夜撹拌した。次いで、60℃で2時間撹拌後、水15mlを加えて80℃で2時間撹拌した後、溶媒等を減圧下で留去し、微黄色の粘調なオイル状のリン酸エステル化

合物205gを得た。そして、トルエン150mlにこのリン酸エステル50gと酢酸銅1水和物26gを入れて混合し、溶解させた後、6時間脱水還流させた。脱酢酸及び脱水後、溶媒を留去し、前記式(5)又は前記式(6)におけるmが2である基Rを有するリン酸エステル銅化合物としての緑青色の粘調なオイル47.6gを得た。

【0105】〈比較試験1〉上記実施例2及び3で得られたリン酸エステル銅化合物の熱分解特性を、以下の測定装置及び測定条件で測定し、比較した。

a) 測定装置：メトラ製TA4000熱分析システム

b) 測定条件

- ・昇温速度：10℃/分
- ・温度範囲：30～300℃
- ・雰囲気：窒素雰囲気
- ・測定試料重量

：m=1（実施例2） 9.878mg

：m=2（実施例3） 17.206mg

図5は、実施例2に係るmが1である基Rを有するリン酸エステル銅化合物の熱分解チャート、図6は、実施例3に係るmが2である基Rを有するリン酸エステル銅化合物の熱分解チャートである。図5及び図6に示すように、mが1である基Rを有するリン酸エステル銅化合物の熱分解温度が220.7℃であるのに対し、mが2である基Rを有するリン酸エステル銅化合物の熱分解温度は193.2℃である。なお、図中には分解温度の小数点以下を四捨五入した値を示した。このように、mが1である基Rを有するリン酸エステル銅化合物の方が、mが2である基Rを有するリン酸エステル銅化合物よりも27.5℃高い温度で分解しており、熱的に安定であることが判明した。両化合物は製造における出発物質のアルコールの種類が異なるのみであり、両者は共にアルコール1モルに対して五酸化ニリン1/3モルが反応するという同じ化学量論条件で製造されたものである。よって、上記の熱的安定性の差異は、原料アルコールの種類の相違に因るものと推定され得る。

【0106】〈実施例4〉上記実施例2及び上記実施例3で製造したリン酸エステル銅化合物を、別々にメチルメタクリレートに添加して完全に溶解させ、これらに α -メチルスチレンと、重合開始剤 t -ブチルパーオキシネオデカネートを添加し、幅3mmの間隔で配置された2枚のガラス基板から成る型に注入し、別々に重合固化した。重合後離型して近赤外光吸収性を有する青色透明な板状体を得た。これら板状体を、温度60℃、湿度90%RHの高温高湿環境下におき、0時間、500時間、1000時間経過後の分光透過率曲線を測定した結果、上記実施例2で製造したmが1である基Rを有するリン酸エステル化合物から得た板状体は、1000時間経過した後でも可視領域における透過率の変化がなく、目視による観察でも色の変化がなかった。他方、上記実

施例 3 で製造した m が 2 である基 R を有するリン酸エステル化合物から得た板状体は、0 時間～1000 時間経過するにつれて、経時的に可視領域における透過率が低下することが判明した。また、目視により板状体を観察したところ、経時的に色が黄ばんでいく様子が認められた。この結果より、 m が 1 である基 R を有するリン酸エステル銅化合物の方が、 m が 2 である基 R を有するリン酸エステル化合物よりも耐環境性に優れていることが確認された。

【0107】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明の近赤外光吸収性組成物及びディスプレイ前面板によれば、リン酸エステル化合物のリン酸基が配位結合及び／又はイオン結合により銅イオンに結合し、この銅イオンはリン酸エステルに囲まれた状態で、組成物中に溶解又は分散されており、この銅イオンの d 軌道間の電子遷移によって近赤外光が選択吸収され、しかも、リン酸モノエステル化合物成分とリン酸ジエステル化合物成分との割合がモル比で 63:37～99:1 であり、最も吸収率が高くなる（最も透過率が小さくなる）近赤外光の波長が 840 nm 付近となると共に、波長 1000 nm における透過率が 5% を下回るというように、近赤外光吸収性能を向上することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 に係るリン酸エステル化合物の赤外分光曲線を示すグラフである。

【図 2】実施例 1 に係るモノエステル比率（モル%）に対するそのピーク波長の変化を示すグラフである。

【図 3】実施例 1 に係るモノエステル比率（モル%）に対する波長 1000 nm における光線透過率の変化を示すグラフである。

【図 4】比較例 1 に係る樹脂板の分光透過率曲線を示すグラフである。

【図 5】実施例 2 に係る m が 1 である基 R を有するリン酸エステル銅化合物の熱分解チャートを示すグラフである。

【図 6】実施例 3 に係る m が 2 である基 R を有するリン酸エステル銅化合物の熱分解チャートを示すグラフである。

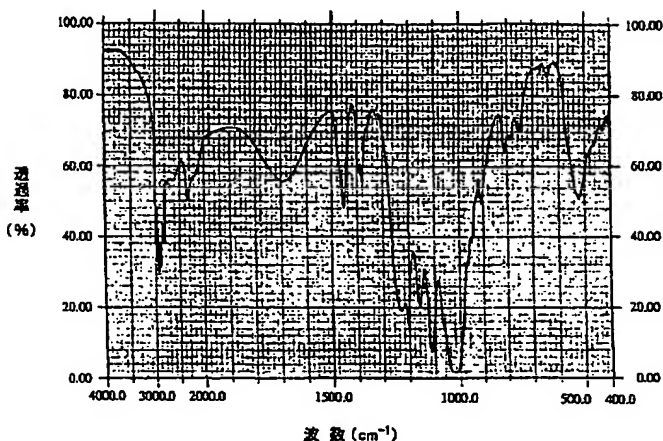
【図 7】本発明のディスプレイ前面板に係る一実施形態を示す図であって、図 7 (a) は断面図であり、図 7 (b) は積層構造を示す分解斜視図である。

【図 8】本発明のディスプレイ前面板に係る一実施形態の使用状態を示す斜視図である。

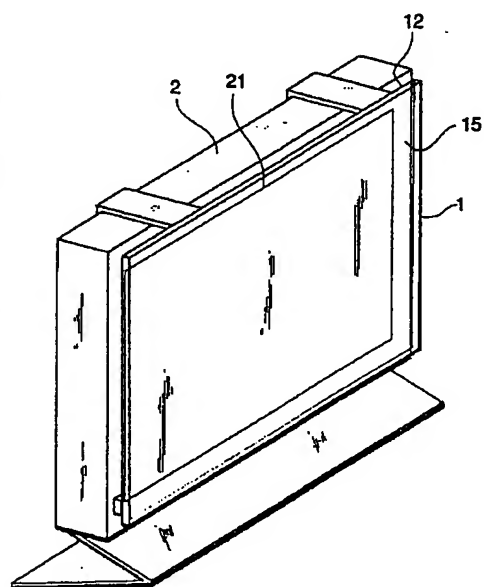
【符号の説明】

1…ディスプレイ前面板、2…PDP（ディスプレイ）、16…近赤外光吸収性膜（近赤外光吸収性組成物から成る近赤外光吸収層）。

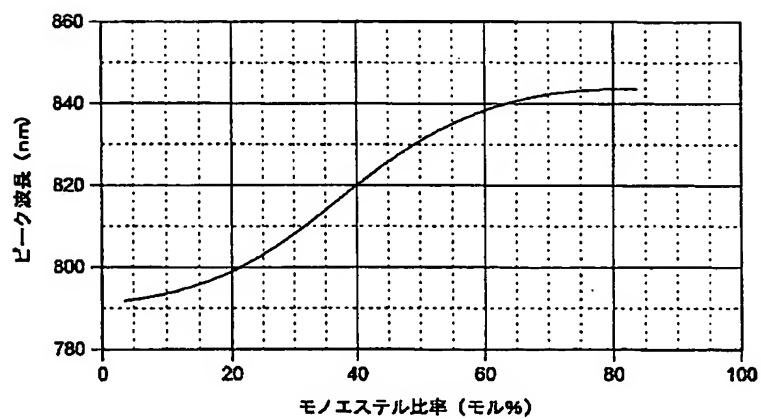
【図 1】



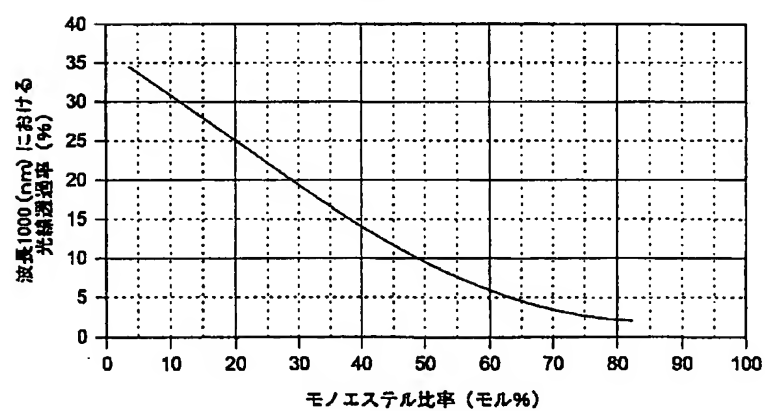
【図 8】



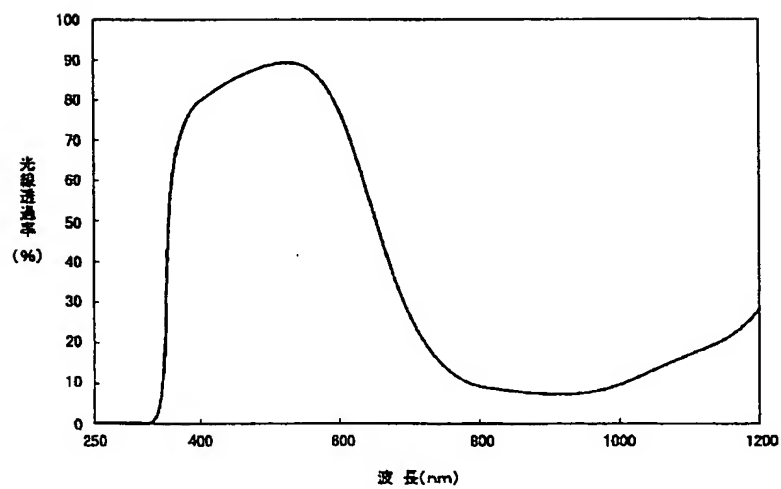
【図2】



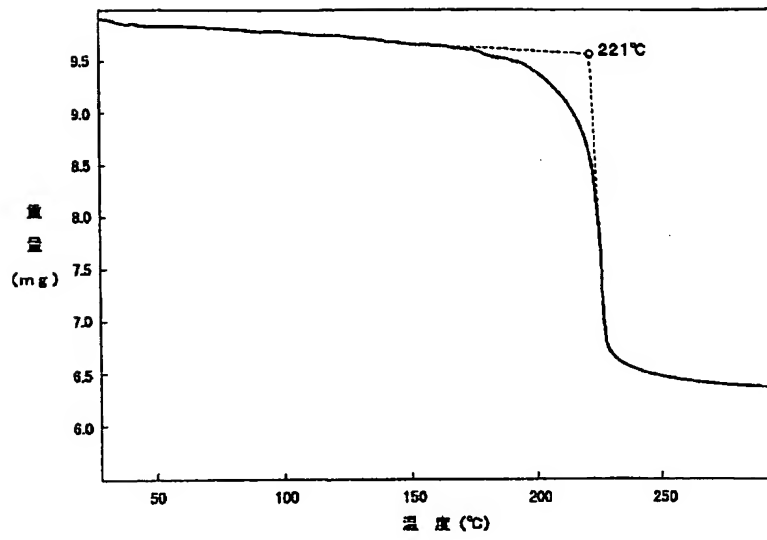
【図3】



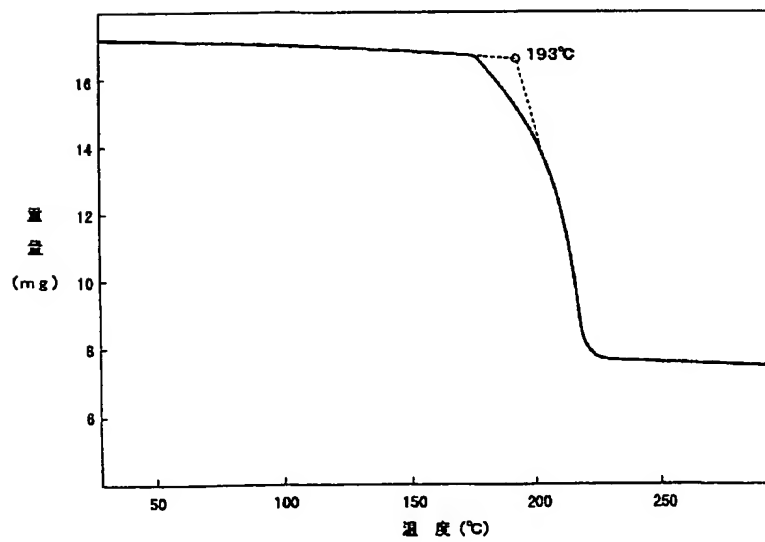
【図4】



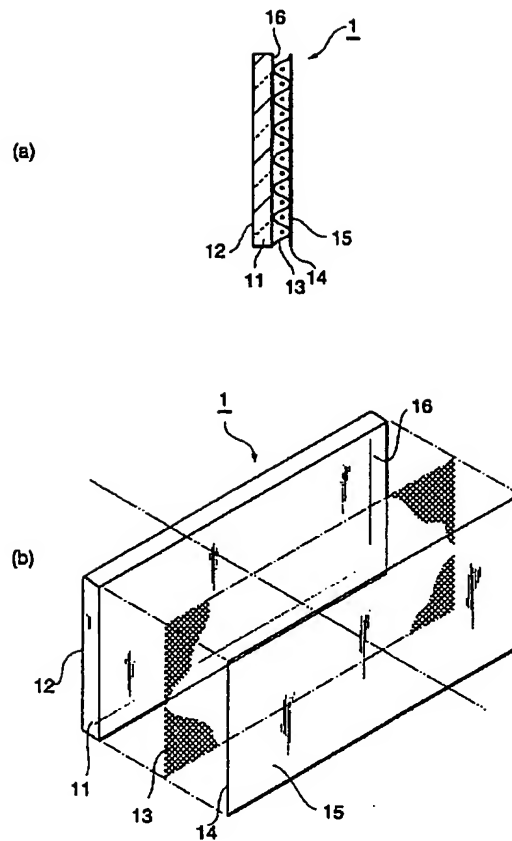
【図5】



【図6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 砂川 和彦
 福島県いわき市錦町落合16 呉羽化学工業
 株式会社錦工場内

Fターム(参考) 2H048 CA04 CA09 CA12 CA19
 4J002 BB061 BE021 BE061 BG031
 EW046 GQ00
 5G435 AA00 AA01 AA16 BB06 DD12
 GG11 GG32 GG33 HH02 HH03
 KK07

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.